

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209460

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

(21)Application number : 10-011376

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : OOKITA MASUMIZU
SUNAGA TADAHIRO

(54) PREPARATION OF HYDROGENATED PRODUCT OF RING OPENING METATHESIS POLYMER BASED ON CYCLIC OLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily hydrogenate at a high hydrogenation ratio a ring-opening metathesis polymer of a monocyclic olefin or a specific cyclic olefinic monomer by hydrogenation in the presence of hydrogen using a ruthenium metal complex.

SOLUTION: A ring-opening metathesis polymer of a monocyclic olefin or a cyclic olefinic monomer of formula I [wherein R¹-R⁴ are each H, 1-12C (halogenated)alkyl, aryl, aralkyl, halogen, nitrile, carboxyl or alkoxy carbonyl; and x is 0-3] is subjected to a hydrogenation reaction using a ruthenium metal complex of formula II [wherein Ru is a ruthenium metal atom; H is a hydrogen atom; CO is carbonyl; Q is halogen; Z is an organic phosphorous compound of the formula: PR¹1R²2R³3 (wherein P is a phosphorus atom; R¹1-R³3 are each linear, branched or cyclic alkyl, alkenyl, aryl, alkoxy or aryloxy); m and p are each 1 or 2; and q is 2-4] at a hydrogen pressure of an ordinary pressure to 30 MPaG, preferably 0.5-20 MPaG, at 0-300° C, preferably at room temperature to 250° C.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209460

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) IntCl.⁸

C 0 8 G 61/08

識別記号

F I

C 0 8 G 61/08

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-11376

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大北 益瑞

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 須永 忠弘

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 効率的に耐熱性の開環メタセシス重合体水素添加物を製造するための新規な方法を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体を水素の存在下、次の一般式

【化1】 $RuH_mCO_pZ_q$

(式中、Ruはルテニウム金属原子を表し、Hは水素原子を表し、COはカルボニル基を表し、ZはPR'

¹R' ²R' ³ (Pはリン原子を示し、R' ¹、R' ²、R' ³はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状

のアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示

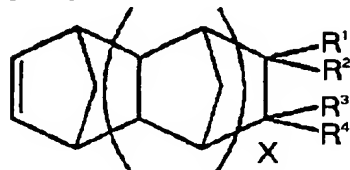
す。) で表される有機リン化合物を表し、mは1または2、pは1または2、qは2~4の整数を表す。) で表

されるハテニウム金属錯体を用いて水素添加する。

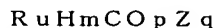
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノ環状オレフィンまたは一般式 [1]

【化 1】



[1]



(式中、R u はルテニウム金属原子を表し、H は水素原子を表し、C O はカルボニル基を表し、Z は P R' ¹ R' ² R' ³ (P はリン原子を示し、R' ¹、R' ²、R' ³ はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。) で表せる有機リン化合物を表し、m は 1 または 2、p は 1 または 2、q は 2 ~ 4 の整数を表す。) で表せるルテニウム金属錯体を用いて水素添加することと特徴とする環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2】 R' ¹、R' ² および R' ³ がフェニル基であり、m が 2、p が 1、q が 3 である請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体及び開環メタセシス共重合体の水素添加物は優れた光学特性、電気特性、高剛性、耐熱性及び耐候性を有する樹脂として注目をあび各種の開環メタセシス重合体及び該重合体水素添加物の製造方法が提案されている。

【0003】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体の主鎖の炭素-炭素間二重結合を水素添加する方法として、例えば不均一触媒ではパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、ニッケル等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の担体に担持させた担持型金属触媒を用いる方法が公知であり、特開平 3-174406 号公報、特開平 4-363312 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0004】 また、均一系触媒ではナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、ジクロ

2

* (式中、R¹~R⁴ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数 1~12 のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、x は 0~3 の整数を表す。) で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式 [2]

【化 2】

[2]

ロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、クロロトリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム等を用いる方法が公知であり、特開平 5-239124 号公報、特開平 7-41549 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0005】 しかしながら、担持型金属触媒を用いる方法は水素添加反応が不均一である為、高い水素添加率を得る為には多量の触媒を使用することが必要であるという問題点を有している。一方、均一系触媒では少量の触媒で水素添加反応が進行する特徴があるがニッケル、コバルト、チタン等の有機酸塩等とアルミニウム、リチウム、マグネシウム、錫等の有機金属化合物からなるチーグラータタイプの触媒では、水、空気、極性化合物等により失活する為取扱いが煩雑であり極性の大きい溶媒を使用することが出来ないという問題点がある。

【0006】 また、ロジウム等の金属錯体は高価であるうえ必ずしも水素添加反応の活性が十分に高いものではないという問題点を有している。これらの水素添加触媒は特に環状オレフィン系開環メタセシス重合体の水素添加反応は、開環メタセシス重合体中に嵩高いトリシクロドデセン環が炭素-炭素間二重結合の近傍に存在する為に立体障害が大きく高い水素添加率で水素化させることは困難とされる。特に開環メタセシス重合体中にヒドロキシ、カルボキシル、カルボニル、アルコキシ、アルコキシカルボニルまたはニトリル基のような極性置換基を有する場合は高い水素添加率で水素化させることは困難とされていた。

【0007】 そこで、ヒドロキシ、カルボキシル、カルボニル、アルコキシ、アルコキシカルボニルまたはニトリル基等のような極性置換基を有する環状オレフィン系開環メタセシス重合体であっても、容易に高い水素添加率で水素化出来る方法の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決した新規な環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

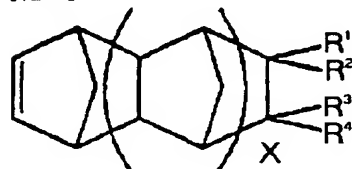
3

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決した環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法について鋭意検討し、本発明を完成した。

【0010】即ち本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、モノ環状オレフィンまたは一般式〔1〕

【0011】

〔化3〕



〔1〕

(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、 x は0～3の整数を表す。)で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式〔2〕

【0012】

〔化4〕 $R_u H_m C O_p Z_q$

(式中、 R_u はルテニウム金属原子を表し、 H は水素原子を表し、 CO はカルボニル基を表し、 H は水素原子を表し、 Q はハロゲン原子を表し、 Z は $PR'^1 R'^2 R'^3$ (P はリン原子を示し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。)で表せる有機リン化合物を表し、 m は1または2、 p は1または2、 q は2～4の整数を表す。)で表せるルテニウム金属錯体を用いて水素添加することの特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明における一般式〔1〕で表される環状オレフィン系単量体としては、 x が0であるビシクロヘプトエンの誘導体、 x が1であるテトラシクロドデセンの誘導体、 x が2であるヘキサシクロヘプタデセンの誘導体、 x が3であるオクタシクロドコセンの誘導体等が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1～12であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、ナフチル等のアリール基、ベンジル、フェネチル、フェニルイソプロピル、2-ナフチルメチル、2-ナフチルエチル、2-ナフチルイソプロピル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、 t -ブトキシ、メントキシ等のアルコキシ基、塩素、臭素、フッ素またはフッ素等のハロゲ

4

ン、フルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリブロモメチル等の炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、ニトリル基、カルボキシル基またはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、 t -ブトキシカルボニル、メントキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基であり、特に、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つがアルコキシカルボニルまたはニトリル基であるものが好ましく用いられる。

- 10 【0014】具体例としては、5- t -ブトキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-5-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ジ t -ブトキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-メトキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-カルボキシメチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-カルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-シアノビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-トリフルオロメチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-フルオロビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-ジフルオロビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-フェニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-ベンジルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5- t -ブトキシカルボニル-6-シクロヘキシルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン等のアルコキシカルボニルビシクロヘプトエン類、8- t -ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-8- t -ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8-ジ t -ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8- t -ブトキシカルボニル-9-メチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8-シアノ-9- t -ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8- t -ブトキシカルボニル-9- t -ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8- t -ブトキシカルボニル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8- t -ブトキシカルボニル-9-フルオロテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン、8- t -ブトキシカルボニル-9-ジフルオロテトラシクロ〔4.4.0.1

5

2.5, 17.10] -3-ドデセン、8-*t*-ブトキシカルボ
 ニル-9-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0.
 12.5, 17.10] -3-ドデセン、8-*t*-ブトキシカ
 ルボニル-9-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1
 2.5, 17.10] -3-ドデセン、8-*t*-ブトキシカル
 ボニル-9-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4.
 0. 12.5, 17.10] -3-ドデセン等のアルコキシカ
 ルボニルテトラシクロドデセン類、11-*t*-ブトキシ
 カルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 13.6.
 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-
 ブトキシカルボニル-11-メチルヘキサシクロ
 [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-
 ヘプタデセン、11-*j*-ブトキシカルボニルヘキ
 サシクロ [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 0
 9.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-ブトキシカルボ
 ニル-12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1.
 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデセ
 ン、11-*t*-ブトキシカルボニル-12-メトキシヘ
 キサシクロ [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 0
 9.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-ブトキシカルボ
 ニル-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6.
 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプ
 タデセン、11-*t*-ブトキシカルボニル-12-カル
 ボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 0
 2.7, 09.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-ブトキ
 シカルボニル-12-シアノヘキサシクロ [6. 6.
 1. 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデ
 セン、11-*t*-ブトキシカルボニル-12-トリフル
 オロメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 13.6.
 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-
 ブトキシカルボニル-12-フルオロヘキサシクロ
 [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-
 ヘプタデセン、11-*t*-ブトキシカルボニル-12-
 ジフルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1, 3.6, 1
 10.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-
 ブトキシカルボニル-12-フェニルヘキサシクロ
 [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7, 09.14] -4-
 ヘプタデセン、11-*t*-ブトキシカルボニル-12-
 ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 13.6.
 110.13, 02.7, 09.14] -4-ヘプタデセン、11-*t*-
 ブトキシカルボニル-12-シクロヘキシルヘキサ
 シクロ [6. 6. 1. 13.6, 110.13, 02.7,
 09.14] -4-ヘプタデセン等のアルコキシカルボニル
 ヘキサシクロヘプタデセン類、14-*t*-ブトキシカル
 ボニルオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 1
 11.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、1
 4-*t*-ブトキシカルボニル-14-メチルオクタシク
 ロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 113.16, 0
 3.8, 012.17] -5-ドコセン、14-*j*-ブトキシ
 カルボニルオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7,

6

1, 11.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセ
 ン、14-*t*-ブトキシカルボニル-15-メチルオク
 タシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 1
 13.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、14-*t*-
 ブトキシカルボニル-15-メトキシオクタシクロ
 [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 113.16, 0
 3.8, 012.17] -5-ドコセン、14-*t*-ブトキシカ
 ルボニル-15-カルボキシメチルオクタシクロ [8.
 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 113.16, 03.8, 0
 12.17] -5-ドコセン、14-*t*-ブトキシカルボニ
 ル-15-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1
 2.9, 14.7, 111.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-
 ドコセン、14-*t*-ブトキシカルボニル-15-シ
 アノオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 1
 11.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、1
 4-*t*-ブトキシカルボニル-15-トリフルオロメチ
 ルオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7,
 111.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、
 14-*t*-ブトキシカルボニル-15-フルオロオクタ
 シクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18,
 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、14-*t*-
 ブトキシカルボニル-15-ジフルオロオクタシクロ
 [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 113.16, 0
 3.8, 012.17] -5-ドコセン、14-*t*-ブトキシカ
 ルボニル-15-フェニルオクタシクロ [8. 8. 0.
 12.9, 14.7, 111.18, 113.16, 03.8, 012.17] -
 5-ドコセン、14-*t*-ブトキシカルボニル-15-
 ベンジルオクタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 1
 11.18, 113.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン、1
 4-*t*-ブトキシカルボニル-15-シクロヘキシルオ
 クタシクロ [8. 8. 0. 12.9, 14.7, 111.18, 1
 13.16, 03.8, 012.17] -5-ドコセン等のアルコキ
 シカルボニルオクタシクロドコセン類等を挙げることが
 できる。
 【0015】また、5-シアノビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプト-2-エン、5-シアノ-5-メチルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジシアノビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-
 メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
 シアノ-6-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-エン、5-シアノ-6-カルボキシメチルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カル
 ボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
 シアノ-6-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-エン、5-シアノ-6-トリフルオロメチルビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-
 フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
 シアノ-6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5-シアノ-6-フェニルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ベ

7

ンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等のシアノビシクロヘプトエン類、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ジシアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 2. 5. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 2. 5. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン等のシアノテトラシクロドデセン類、11-シアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-ジシアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-トリフルオロメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ジフルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -

8

4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フェニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シクロヘキシルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン等のシアノヘキサシクロヘプタデセン類、14-シアノオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-14-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-ジシアノオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-メトキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-フルオロオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシメチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-トリフルオロメチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-フルオロオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-ジフルオロオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-フェニルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-シクロヘキシルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン等のシアノオクタシクロドコセン類等を挙げることができる。

【0016】更には、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-カルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-クロロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブロモビシクロ [2. 2. 1] ヘプ

ト-2-エン、5-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘ
 プト-2-エン、5-エトキシビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプト-2-エン、5-メチル-6-メチルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等のビシクロヘプトエ
 ン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1.
 2. 5. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]
 0] -3-ドデセン、8-カルボキシテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 2. 5. 1^{7.10}]
 -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-プロモテ
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデ
 セン、8-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-エトキシテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 メチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-9-カ
 ルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]
 -3-ドデセン、8-フェニルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン等のテ
 ラシクロドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6.
 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-
 メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}.
 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-エチルヘ
 キサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0.
 2. 7. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-カルボキシヘ
 キサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}]
 -4-ヘプタデセン、11-ベンジルヘキサシ
 クロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -
 4-ヘプタデセン、11-メトキシヘキサシクロ [6.
 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘ
 プタデセン、11-エトキシヘキサシクロ [6. 6.
 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタ
 デセン、11-メチル-12-カルボキシメチルヘキサシ
 クロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}]
 -4-ヘプタデセン等のヘキサシクロヘプタデセン誘導
 体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、1
 4-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}.
 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、
 14-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}.
 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ド
 コセン、14-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0.
 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -
 5-ドコセン、14-ベンジルオクタシクロ [8. 8.
 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1¹³. 1¹⁶. 0³.
 8. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-メトキシオク
 タシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.

1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-エ
 トキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}.
 1^{13.16}. 0. 3. 8. 0^{12.17}] -5-ドコセン、1
 4-メチル-15-カルボキシメチルオクタシクロ
 [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1¹³. 1
 6. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン等のオクタシクロ
 ドコセン誘導体が挙げられる。

【0017】モノ環状オレフィンとしては、シクロブテ
 ン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテ
 ン等のシクロオレフィン類、更には、シクロペンタジエン
 の二量体を挙げることができる。特にアルコキシカルボ
 ニルまたはニトリル基を含むものを開環メタセシス重合
 体とした時、物性が良好で好ましい。

【0018】これらの環状オレフィン系単量体は必ずし
 も単独で用いられる必要はなく、二種以上を任意の割合
 で用いて開環共重合することもできる。

【0019】また、本発明に使用される重合触媒として
 は、開環メタセシス重合する触媒であればどのようなも
 のでもよいが、開環メタセシス触媒の具体例としては、
 W (N-2, 6-C₆H₃Prⁱ₂) (CHBu^t) (OB
 u^t)₂, W (N-2, 6-C₆H₃Prⁱ₂) (CHB
 u^t) (OCMe₂CF₃)₂, W (N-2, 6-C₆H₃Prⁱ₂) (CHBu^t) (OCMe₂(CF₃)₂)₂, W
 (N-2, 6-C₆H₃Prⁱ₂) (CHCMe₂Ph)
 (OBu^t)₂, W (N-2, 6-C₆H₃Prⁱ₂) (CH
 CMe₂Ph) (OCMe₂CF₃)₂, W (N-2, 6-
 C₆H₃Prⁱ₂) (CHCMe₂Ph) (OCMe₂(CF
 3)₂)₂, (式中のPrⁱはi s o o-プロピル基、Bu^t
 はt e r t-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニ
 ル基を表す。) 等のタングステン系アルキリデン触媒、
 W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMeP
 h) (O-Bu^t)₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-M
 e₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (O-Bu^t)₂ (PM
 e₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCP
 h₂) (O-Bu^t)₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-M
 e₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OCMe₂(CF
 3)₂) (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃)
 (CHCHCMe₂) (OCMe₂(CF₃)₂) (PMe
 3)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCP h
 2) (OCMe₂(CF₃)₂) (PMe₃)、W (N-
 2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (OCMe
 (CF₃)₂)₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆
 H₃) (CHCHCMe₂) (OCMe (CF₃)₂)
 2 (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CH
 CHCP h₂) (OCMe (CF₃)₂)₂ (PMe₃)、
 W (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP
 h) (OCMe₂(CF₃)₂) (PMe₃)、W (N-
 2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OC
 Me (CF₃)₂)₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Pr
ⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OPh)₂ (PM

11

e3)、(式中のPrⁱはi s o-プロピル基、Bu^tはtert-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OBu^t)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe₂CF₃)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHBu^t)(OCMe(CF₃)₂)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(HCMe₂Ph)(OCMe₂CF₃)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂、(式中のPrⁱはi s o-プロピル基、Bu^tはtert-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のモリブデン系アルキリデン触媒、Re(C)(Bu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₂、Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2-Bu^tC₆H₄)₂、Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe₂CF₃)₂、Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe(CF₃)₂)₂、Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-MeC₆H₃)₂、(式中のBu^tはtert-ブチル基を表す。)等のルテニウム系アルキリデン触媒、Ta[C(Me)C(Me)CHMe₂](O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₃Py、Ta[C(Ph)C(Ph)CHMe₂](O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₃Py、(式中のMeはメチル基、Phはフェニル基、Pyはピリジン基を表す。)等のタンタル系アルキリデン触媒、Ru(CHCHCPh₂)(PPh₃)₂Cl₂、(式中のPhはフェニル基を表す。)等のルテニウム系アルキリデン触媒やチタナシクロブタン類が挙げられる。上記開環メタセシス触媒は、単独にまたは2種以上混合してもよい。また、特願平09-167488及び特願平09-167489に記載されているような、上記遷移金属アルキリデン錯体と連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物との組み合わせによる開環メタセシス触媒系を採用することも可能である。

【0020】連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテンなどのα-オレフィン、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリイソプロピルシランなどのケイ素含有オレフィン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエンなどのジエン、スチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0021】更には、Olefin Metathesis(Kenneth J Ivin, Academic Press, New York, 1983)に記載されているような、遷移金属化合物と助触媒としてのルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒系、例えば、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン等の遷移金属ハ

12

ロゲン化合物と助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒を用いることもできる。遷移金属ハロゲン化合物の具体例としては、MoBr₂、MoBr₃、MoBr₄、MoCl₄、MoCl₅、MoF₄、MoOC₂Cl₄、MoOF₄、等のモリブデンハロゲン化合物、WBr₂、WBr₄、WCl₂、WCl₄、WCl₅、WCl₆、WF₄、WI₂、WOB₂、WOC₂Cl₄、WOF₄、WCl₄(OC₆H₄Cl₂)₂、等のタングステンハロゲン化合物、VOCl₃、VOBr₃、等のバナジウムハロゲン化合物、TiCl₄、TiBr₄、等のチタンハロゲン化合物等が挙げられる。

【0022】また、助触媒としての有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノブロミド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物、テトラメチル錫、ジエチルジメチル錫、テトラエチル錫、ジブチルジエチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、トリオクチル錫フルオリド、トリオクチル錫クロリド、トリオクチル錫ブロミド、トリオクチル錫イオジド、ジブチル錫ジフルオリド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジブロミド、ジブチル錫ジイオジド、ブチル錫トリフルオリド、ブチル錫トリクロリド、ブチル錫トリブロミド、ブチル錫トリイオジド等の有機錫化合物、n-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、n-ペンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、メチルマグネシウムイオジド、エチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムブロミド、n-プロピルマグネシウムブロミド、t-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジエチルカドミウム等の有機カドミウム化合物、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-n-ブチルホウ素等の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0023】環状オレフィン系単量体と開環メタセシス触媒のモル比は、環状オレフィン単量体100モルに対してタングステン、モリブデン、ルテニウム、タンタル、またはルテニウム等のアルキリデン触媒やチタナシクロブタン類の場合は、0.01~10モル、好ましくは0.1~5モルである。また、連鎖移動剤としての不飽和結合を有する化合物を添加する反応系の場合に於ける使用量は、不飽和結合を有する化合物と環状オレフィン系単量体のモル比が該環状オレフィン単量体に対して

0.001~0.5、好ましくは0.01~0.2の範囲であり、不飽和結合を有する化合物と遷移金属錯体のモル比は、遷移金属アルキリデン錯体のアルキリデンの1当量に対して0.1~1000、好ましくは1~500の範囲である。

【0024】更に遷移金属ハロゲン化物と有機金属化合物から成る開環メタセシス触媒では、遷移金属ハロゲン化物は0.001~5モル、好ましくは0.01~3モルであり、助触媒としての有機金属化合物は0.005~10モル、好ましくは0.02~5モルとなる範囲である。

【0025】開環メタセシス重合において用いられる溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0026】さらに、分子量を制御するために、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン、ヘキサジエン等のオレフィン存在下で開環メタセシス重合を行ってもよい。

【0027】開環メタセシス重合では、単量体の反応性および重合溶媒への溶解性によっても異なるが、単量体/開環メタセシス触媒と溶媒の濃度は0.1~100mol/Lの範囲が好ましく、通常-30~150℃の反応温度で1分~10時間反応させ、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類等の失活剤で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

【0028】開環メタセシス重合反応終了後、公知の方法により重合体に残存する開環メタセシス触媒を除去することができる。上記開環重合体溶液から金属及び金属化合物成分を除去する方法としては例えば、窒素または水素ガス等の雰囲気下で上記開環メタセシス重合体溶液またはスラリーにトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタレンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触させて処理する方法を採用することができる。

【0029】本発明の環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素の存在下に一般式〔2〕で表されるルテニウム金属錯体を用いて水素添加することにより、水素添加率を向上させることが可能となる。

【0030】本発明に於いて一般式〔2〕で表せるルテニウム金属錯体におけるHは、水素原子を表し、COはカルボニル基を表し、Zは $PR'^1R'^2R'^3$ で表される有機リン化棒物を表し、Pはリン原子を表し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、シクロヘキシル等の炭素数1~12の(シクロ)アルキル基、フェニル、ナフチル等の炭素数6~20のアリール基、メトキシ、エトキシ、*t*-ブトキシ、メントキシ等の炭素数1~12のアルコキシ基等を例示できる。

【0031】有機リン化合物の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ*n*-プロピルホスフィン、トリ*t*-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ*n*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリ*o*-トリルホスフィン、トリ*m*-トリルホスフィン、トリ*p*-トリルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジクロロ(エチル)ホスフィン、ジクロロ(フェニル)ホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィト、トリイソプロピルホスフィト、トリフェニルホスフィトを例示できる。

【0032】一般式〔2〕で表されるルテニウム金属錯体の具体例としては、ヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルテトラキス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルテトラキス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドカルボニルテトラキス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリ

ス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス（メチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（メチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（メチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（メチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（メチルジフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス（ジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（ジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（ジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（ジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（ジメチルフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス（トリオートリルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（トリオートリルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（トリオートリルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（トリオートリルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（ジクロロエチルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（ジクロロフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトリス（トリメチルホスフィト）ルテニウム、ヒドリドカルボニルトetraキス（トリメチルホスフィト）ルテニウム、ヒドリドジカルボニルトリス（トリメチルホスフィト）ルテニウム、ジヒドリドジカルボニルビス（トリメチルホスフィト）ルテニウム等を挙げることができ、特にジヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムを用いた場合が水素添加率の向上が著しい。

【0033】これらのルテニウム金属錯体は、それぞれ2種以上任意の割合で併用することもできる。

【0034】ルテニウム金属錯体の添加量は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体に対して、5～50000ppmであり、好ましくは10～10000

ppm、特に好ましくは50～1000ppmである。

【0035】開環メタセシス重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては開環メタセシス重合体を溶解し溶媒自体が水素添加されないものであればどのようなものでもよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0036】開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素圧力が通常、常圧～30MPaG、好ましくは0.5～20MPaG、特に好ましくは2～15MPaGの範囲で行われ、その反応温度は、通常0～300℃の温度であり、好ましくは室温～250℃、特に好ましくは50～200℃の温度範囲である。

【0037】環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造は、開環メタセシス重合体溶液から開環メタセシス重合体を単離した後再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記ルテニウム金属錯体を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。

【0038】水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができ。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタレンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0039】開環メタセシス重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

【0040】本発明の水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物は容易

17

に酸化されることがなく、優れた環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物となる。

【0041】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0042】なお、実施例において得られた開環メタセシス重合体の物性値は、以下の方法により測定した。

【0043】平均分子量；GPCを使用し、得られた環状オレフィン系開環メタセシス重合体または該重合体水素添加物をクロロホルムに溶解し、検出器として日本分光製830-R IおよびUVI DEC-100-V I、カラムとしてShodex k-805, 804, 803, 802.5を使用し、室温において流量1.0 ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を較正した。

【0044】水素添加率；環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、90 MHz-¹H-NMRを用いて $\delta=4.5\sim 6.0$ ppmの主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0045】実施例1

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた50 mlのフラスコに8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(2.82 g、10.84 mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(80 ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-C₆H₃Prⁱ₂)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂(60 mg、0.108 mmol)を加え室温で1時間反応させた。その後、*t*-ブチルアルデヒド(38.9 mg、0.54 mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0046】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(120 mg、1.62 mmol)を加え、窒素雰囲気下で200 mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5 MPa G、60℃で1時間攪拌した後、メタノール(400 ml)中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後真空乾燥して2.82 gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0047】その後、200 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末2.82 gを乾燥テトラヒドロフラン(108 ml)に溶解して、水素添加触媒としてジヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(2.3 mg、0.0025 mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(12 ml)溶液を加え、水素圧8.5 MPa G、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0048】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール(400 ml)中に加えて開環メ

18

タセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは25990、数平均分子量Mnは25970、Mw/Mnは1.00であった。

【0049】実施例2

10 実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体溶液を得た。これに水素添加触媒としてジヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(2.3 mg、0.0025 mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(12 ml)溶液を加え、水素圧8.5 MPa G、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した後、トリメチレンジアミン(120 mg、1.62 mmol)を加え、水素圧0.5 MPa G、60℃で1時間攪拌を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

20 【0050】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール(400 ml)中に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは26000、数平均分子量Mnは25990、Mw/Mnは1.00であった。

【0051】実施例3

30 8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(2.82 g、10.84 mmol)を変えて8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(2.00 g、10.84 mmol)を用いた以外は実施例1と同様に開環メタセシス重合及び水素添加反応を行い、白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18100、数平均分子量Mnは18080、Mw/Mnは1.00であった。

【0052】比較例1

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0053】その後、200 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末1.00 gと水素添加触媒としてジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(2.3 mg、0.0024 mmol)を乾燥テ

19

トラヒドロフラン (60 ml) に溶解して、水素圧 8.5 MPa G、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0054】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のメタノール (400 ml) 中に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ から算出した水素添加率は2

20

1.5%であり、GPCで測定した重量平均分子量 M_w は26020、数平均分子量 M_n は26000、 M_w/M_n は1.00であった。

【0055】

【発明の効果】本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、効率的に耐熱性の開環メタセシス重合体水素添加物を与えることができ、工業的に極めて価値がある。

【手続補正書】

【提出日】平成10年1月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【化4】 $\text{RuH}_m\text{CO}_p\text{Z}_q$ [2]

(式中、Ruはルテニウム金属原子を表し、Hは水素原

子を表し、COはカルボニル基を表し、Zは $\text{PR}'^1\text{R}'^2\text{R}'^3$ (Pはリン原子を示し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。) で表せる有機リン化合物を表し、mは1または2、pは1または2、qは2～4の整数を表す。) で表せるルテニウム金属錯体を用いて水素添加することを特徴とするものである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【公開番号】特開平11-209460

【公開日】平成11年8月3日(1999.8.3)

【出願番号】特願平10-11376

【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 61/08

【F I】

C 0 8 G 61/08

【手続補正書】

【提出日】平成15年10月16日(2003.10.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明に於いて一般式〔2〕で表せるルテニウム金属錯体におけるHは、水素原子を表し、COはカルボニル基を表し、Zは $PR'^1R'^2R'^3$ で表される有機リン化合物を表し、Pはリン原子を表し、 R'^1 、 R'^2 、 R'^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル等の炭素数1～12の(シクロ)アルキル基、フェニル、ナフチル等の炭素数6～20のアリール基、メトキシ、エトキシ、t-ブトキシ、メントキシ等の炭素数1～12のアルコキシ基等を例示できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

実施例3

8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン(2.82g、10.84mmol)に代えて8-シアノテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン(2.00g、10.84mmol)を用いた以外は実施例1と同様に開環メタセシス重合及び水素添加反応を行い、白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量M_wは18100、数平均分子量M_nは18080、M_w/M_nは1.00であった。